

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/501303

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 7 月 24 日 (24.07.2003)

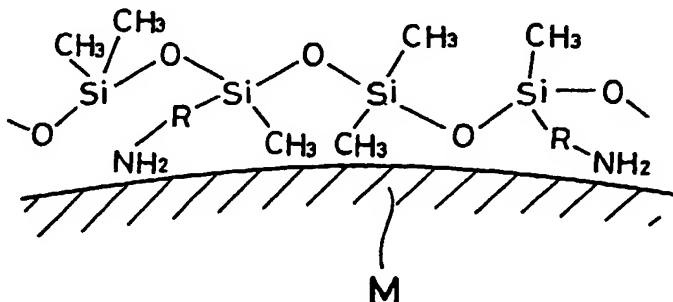
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/060230 A1

- (51) 国際特許分類⁷: D21F 5/00, 1/32, 3/08 (74) 代理人: 白崎 真二 (SHIRASAKI, Shinji); 〒169-0075 東京都新宿区高田馬場 1 丁目 2 9-2 1 みかどビル 5 階 白崎国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/07671
- (22) 国際出願日: 2002 年 7 月 29 日 (29.07.2002) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-5297 2002 年 1 月 11 日 (11.01.2002) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社メンテック (MAINTTECH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒171-0051 東京都豊島区長崎 1 丁目 2 8 番 1 4 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 関谷 邦夫 (SEKIYA, Kunio) [JP/JP]; 〒171-0051 東京都豊島区長崎 1 丁目 2 8 番 1 4 号 株式会社メンテック内 Tokyo (JP). 関谷 宏 (SEKIYA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒171-0051 東京都豊島区長崎 1 丁目 2 8 番 1 4 号 株式会社メンテック内 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ANTI-STAINING AGENT FOR PAPER MACHINE, AND METHOD FOR PREVENTING STAINS USING THE SAME

(54) 発明の名称: 抄紙機用汚染防止剤、及びそれを使用した汚染防止方法



(57) Abstract: An anti-staining agent for a paper machine which is applied to the paper machine, which comprises, as a primary component, a functional group modified silicone oil having a side chain modified or having a side chain modified and both terminal groups modified. The anti-staining agent has high capability to be fixed to a roll of a paper machine or the like and can impart releasing and water-repelling properties to a roll or the like immediately after the application thereto, and exhibits reduced transfer of foreign matters from wet paper to a roll, as compared to a conventional anti-staining agent comprising a dimethyl siloxane based oil as a primary component.

[続葉有]

WO 03/060230 A1



(57) 要約:

抄紙機のロール等に対する定着性が高く、付与した直後からロール等に離型・撥水性を与えることができるシリコンオイルを積極的に見出し、それを主成分とする抄紙機用汚染防止剤を提供すること。

更には、ジメチルポリシロキサン系オイルを主成分とする汚染防止剤を用いた場合よりも、湿紙からの異物の転移がより少ないシリコンオイルを主成分とする抄紙機用汚染防止剤を提供すること。

抄紙機に対して供給付与される抄紙機用汚染防止剤であって、該抄紙機用汚染防止剤は、側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイルを主成分とする抄紙機用汚染防止剤。

明 細 書

抄紙機用汚染防止剤、及びそれを使用した汚染防止方法

技術分野

(発明の属する技術分野)

本発明は、抄紙機用汚染防止剤及びそれを用いた抄紙機の汚染防止方法に関し、更に詳しくは、側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイルを主成分とする抄紙機用汚染防止剤及びそれを用いた抄紙機の汚染防止方法に関する。

背景技術

(従来技術)

抄紙機において、原料から先ずシート状の湿紙が形成され、脱水された後、乾燥されて紙製品となる。

第1図に、抄紙機の例として、ヤンキードライヤを備えた抄紙機の全体構造を概略的に示す。

通常、抄紙機のプレスパートBにおいては、湿紙W(図中の点線)を一对のプレスロールB2、B4、B6の間にフェルトB1、B3、B5に重ねた状態で挟み込み、ロール間のニップ圧により紙の水分をフェルトに移行させて脱水する。

また、ドライヤパートCにおいては、プレスパートBで脱水された湿紙WをドライヤロールC1～C6のそれぞれとカンバスC7又はC8との間に挟み、カンバスで圧力を掛けつつ順次ドライヤロールの熱で乾燥させていく。

このように、湿紙は、プレスロールやドライヤロール、カンバス

等（以下ロール等と略する場合がある）に強く圧接されながら抄紙機内を移動する。

ところで、湿紙には種々の異物（汚染物質）、例えば、パルプ原料自体に含まれるガムピッチやタール分のほか、古紙原料に含まれていたホットメルトインク、微細繊維、塗料、紙の強度や白色度を補助するための各種添加薬剤等の含有物が含まれている。

こうした異物は粘着性を有するものが多く、ロール等に何ら措置を講ずることなく抄紙を行うと、上記のように湿紙がロール等に圧接された際に、ロール等の表面に異物が転移し付着して該表面を汚染する。

そして、こうした汚染は、ロールへの湿紙の過付着や焼き付き、断紙等の原因ともなり、またロール等の清掃が頻繁に必要となり、また、紙製品の生産効率を著しく害する。

また、こうした異物の付着のため、紙自体の表面に凹凸や毛羽立ち等が生じ、紙力が低下し、或いはカンバスの目が詰まって湿紙の乾燥不良を生じさせるなど、製品の品質自体に直接的又は間接的に悪影響を及ぼす。

従って、従来からこうした異物によるロール等の汚染を防止するための汚染防止剤や汚染防止方法の開発が進められてきた。

種々の方法が提案された中で、現在広く採用されている方法は、ロールやカンバスの表面にワックスやシリコンオイルを含む汚染防止剤を塗布する方法である。

中でも、シリコンオイルを塗布する方法は、ロール等の表面にシリコンオイル独特の離型性及び撥水性を有する皮膜を形成させ、その皮膜の離型・撥水機能により、湿紙から異物が転移するのを防ごうという考え方に基づく。

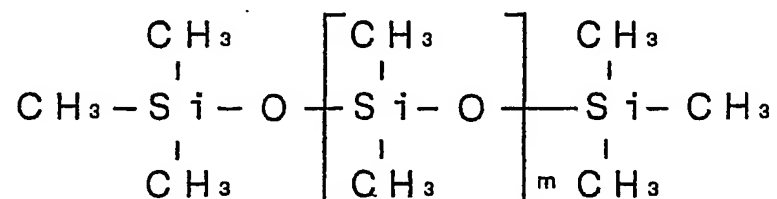
シリコンオイルは、シロキサン結合の繰り返し（ $-\text{Si}-\text{O}-$ ） n を主鎖とし、側鎖にアルキル基やアリール基等の有機基やその他の有機官能基をもつ、鎖状の有機ポリシロキサン系のオイルである。

そして、側鎖や末端基が他の種々の有機官能基に置換されることにより、種々の種類のものがある。

その中で、上記の目的に使用されるシリコンオイルとしては、ジメチルポリシロキサン系オイル（通称「ジメチル」）が採用されることが圧倒的に多い。

それは、主に、このジメチルポリシロキサン系オイル（表1参照）が、側鎖に最も単純なアルキル基であるメチル基を有する構造をしているため、シリコンオイルの中でも最もポピュラーで基本的なオイルであり、種々のシリコンオイルの中でも、最も安価で入手し易いためである（例えば、特開平7-292382号公報では経済的であるとの理由で、ジメチルポリシロキサン系オイルが採用されている）。

表1



さて、こうしたジメチルポリシロキサン系オイルがシリコンオイル特有の離型・撥水性を呈するのは、固体表面に塗布し焼き付け等の処理を行うと、第2図に模式的に示すように、ジメチルポリシロキサン系オイルの鎖状分子が固体表面Sに対して主鎖のO原子を対向させ、疎水性で反応性に乏しいメチル基を外側に向けた状態の皮膜を形成するからであるとされる。

こうした状態になると、ジメチルポリシロキサン系オイルは固体表面に強固に固着して容易に剝離せず、皮膜が離型・撥水機能を安定して発揮するのである。

抄紙機のロール等の表面にシリコンオイルを塗布するのは、塗布すればロール等の表面にこうした皮膜が形成され、湿紙からロール等に異物が転移するのを防止できる効果を期待したものである。

しかし、実際に、ジメチルポリシロキサン系オイルを抄紙機のロール等に付与しても、上記のシリコンオイル特有の離型・撥水性から期待される汚染防止効果は、必ずしも十分には発揮されない。

例えば、湿紙が供給されている状態のロール等にジメチルポリシロキサン系オイルを含む汚染防止剤を付与しても、上記の状態になる前にジメチルポリシロキサン系オイルが湿紙に転移してしまい、ロール等の表面には湿紙から転移した異物由来の汚れ粕が相当量付着する。

そして、それを放置すれば、先述したロール等の汚染による問題が生じてしまう。

即ち、ジメチルポリシロキサン系オイルを抄紙機のプレスロール等に使用しても、シリコンオイル特有の離型・撥水性が効果的に発揮されず、逆に、湿紙からロール等への異物の転移を許してしまっているのである。

一方、オイルの付与量を増やしていくと、今度は、例えば、オイルの紙製品への混入量が多くなって紙製品のインクの乗りを悪くさせたり、カンバスの目を詰まらせて湿紙の乾燥不良が発生する等、種々の不具合が生じる。

また、プレスロールに湿紙が供給されている状態のまま、ジメチルポリシロキサン系オイルの付与を中止すれば、即座にロール等の表面は離型・撥水性を失ってしまう。

これらの現象は、ジメチルポリシロキサン系オイルを塗布しても、ロール等の表面に離型・撥水性の皮膜は、少なくとも有効には形成されていないことを示す。

寧ろ、ジメチルポリシロキサン系オイルのロール等の表面に対する定着性（付着した後容易に剝離しない性質）が必ずしも良くなく、皮膜を形成する以前に、オイル自身がロール等から湿紙に容易に転移してしまうことを示している。

抄紙機の汚染防止のために、シリコンオイルが使用されるようになって久しい。

そして、先述したように、シリコンオイルの中には、ジメチルポリシロキサン系オイルの他にも、その側鎖や末端基が他の種々の有機官能基に置換された構造を有する種々の変性シリコンオイルがある。

しかし、上記の問題を抱えながらも、安価であるという理由のみからジメチルポリシロキサン系オイルが抄紙機の汚染防止剤として採用され続けている。

そして、シリコンオイルの作用メカニズムまで考察した上で、上記の問題点を克服し得るような最適なオイルを種々のシリコンオイルから積極的に見出して活用するような技術は、今のところ提

供されていない。

（発明が解決しようとする課題）

本発明は、かかる実情を背景に、上記の問題点を克服するためになされたものである。

即ち、本発明の目的は、抄紙機のロール等に対する定着性が高く、付与した直後からロール等に離型・撥水性を与えることができるシリコンオイルを積極的に見出し、それを主成分とする抄紙機用汚染防止剤を提供することである。

そして、ジメチルポリシロキサン系オイルを主成分とする汚染防止剤を用いた場合よりも、湿紙からの異物の転移がより少ないシリコンオイルを主成分とする抄紙機用汚染防止剤を提供することである。

また、こうした抄紙機用汚染防止剤を使用したプレスロール、ドライヤロール、およびカンバスの汚染防止方法を提供することである。

発明の開示

（課題を解決するための手段）

かくして、本発明者は、このような課題背景に対して鋭意研究を重ねた結果、少なくとも側鎖に有機官能基を有する側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイルを用いることによりプレスロール等に即座に定着させることができること、更に粘度の小さいものを使用すれば散布ノズルの噴射口の詰まり等の問題が生じないことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成させたものである。

即ち、本発明は、（１）、抄紙機に対して供給付与される抄紙機

用汚染防止剤であって、該抄紙機用汚染防止剤は、側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイルを主成分とする抄紙機用汚染防止剤に存する。

そして、(2)、抄紙機に対して供給付与される抄紙機用汚染防止剤であって、該抄紙機用汚染防止剤は、側鎖型変性シリコンオイルを主成分とする抄紙機用汚染防止剤に存する。

そしてまた、(3)、前記側鎖型変性シリコンオイルは、反応性である抄紙機用汚染防止剤に存する。

そしてまた、(4)、前記側鎖型変性シリコンオイルは、側鎖がアミノ基又はエポキシ基で置換された変性シリコンオイルである抄紙機用汚染防止剤に存する。

そしてまた、(5)、前記側鎖型変性シリコンオイルは、25℃における粘度が800 cSt以下である抄紙機用汚染防止剤に存する。

そしてまた、(6)、抄紙機の運転により湿紙が供給されている状態のプレスロールの表面に対して直接且つ連続的に抄紙機用汚染防止剤を付与するプレスロールの汚染防止方法であって、該抄紙機用汚染防止剤は、側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイルを主成分とするプレスロールの汚染防止方法に存する。

そしてまた、(7)、抄紙機の運転により湿紙が供給されている状態のドライヤロールの表面に対して直接且つ連続的に抄紙機用汚染防止剤を付与するドライヤロールの汚染防止方法であって、該抄紙機用汚染防止剤は、側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイルを主成分とするドライヤロールの汚染防止方法に存する。

そしてまた、（８）、抄紙機の運転により湿紙が供給されている状態のカンバスの表面に対して直接且つ連続的に抄紙機用汚染防止剤を付与するカンバスの汚染防止方法であって、該抄紙機用汚染防止剤は、側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイルを主成分とするカンバスの汚染防止方法に存する。

そしてまた、（９）、抄紙機の運転により湿紙が供給されている状態のカンバスの表面に抄紙機用汚染防止剤を付与するためカンバスロールの表面に連続的に該抄紙機用汚染防止剤を付与するカンバスの汚染防止方法であって、該抄紙機用汚染防止剤は、側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイルを主成分とするカンバスの汚染防止方法に存する。

本発明はこの目的に沿ったものであれば、上記１～５の中から選ばれた２つ以上、及び６～９の中から選ばれた２つ以上を組み合わせた構成も当然採用可能である。

（発明の効果）

本発明によれば、プレスロール等に対する、定着性が高いシリコンオイルを主成分とする抄紙機用汚染防止剤を使用することにより、付与開始当初からロール等の表面にシリコンオイルを効率良く定着させ、その表面に離型性・撥水性を呈させることが可能となる。

そのため、特に、運転開始当初の湿紙からのロール等への異物の転移を解消でき、それに起因する弊害を軽減することができる。

また、こうした抄紙機用汚染防止剤を使用する本発明の汚染防止方法により、プレスロールやドライヤロール、カンバスの異物による汚染が効果的に防止できる。

図面の簡単な説明

第 1 図は、抄紙機の全体構造を示す概略図である。

第 2 図は、ジメチルポリシロキサン系オイルがメチル基が外向きに並べて皮膜を形成した状態を示す模式図である。

第 3 図は、ロール等に側鎖置換型アミノ変性シリコンオイルを付与した状態を示す模式図である。

第 4 図は、第 1 図に示した抄紙機のプレスパートの一部を具体的に示した図である。

第 5 図は、シャワー方式によりプレスロールに抄紙機用汚染防止剤を付与する状態を示す図である。

第 6 図は、第 1 図に示した抄紙機のドライヤパートを拡大して示した図である。

第 7 図は、アウトロールに抄紙機用汚染防止剤を散布する状態を示す図である。

第 8 図は、剝離実験装置の主要部分を概略的に示した図である。

第 9 図は、①〔剝離実験その 1〕の計測結果を、示すグラフである。

第 10 図は、②〔剝離実験その 2〕の計測結果を、示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

(発明の実施の形態)

以下、表や図面に基づいて、本発明の抄紙機用汚染防止剤及びそれを使用した抄紙機の汚染防止方法について述べる。

最初に、抄紙機用汚染防止剤について述べる。

本発明の抄紙機用汚染防止剤の特徴は、種々のシリコンオイル

の中でも変性シリコンオイルに着目し、更にその中でも側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイル（以下まとめて側鎖置換型と言う場合がある）を選択的に採用する点にある。

つまり、抄紙機用汚染防止剤は、この側鎖置換型変性シリコンオイルを主成分とし、それに水と乳化剤等とを加えたものである。

因みに、乳化剤は、採用される側鎖置換型変性シリコンオイルに応じて適宜選択される。

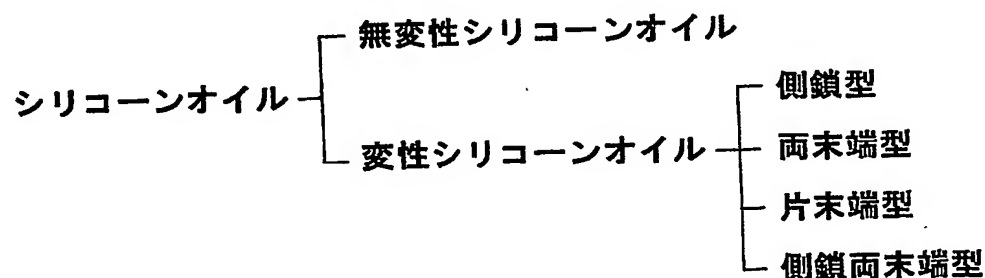
具体的には、例えば、ノニオン系のエーテルやエステル等、アニオン系の有機酸塩等、カチオン系、及び両性の乳化剤の中から単独で又は組み合わせて使用される。

また、これらの他に、固体潤滑剤、金属石鹼、ワックス、鉱物油等の油類等を必要に応じ適宜添加することも当然可能である。

次に、本発明の抄紙機用汚染防止剤において採用される側鎖置換型変性シリコンオイルについて述べる。

先ず、表 2 にシリコンオイルの大略分類を示す。

表 2



シリコンオイルは、先述したジメチルポリシロキサン系オイル（表 1 参照）が属する無変性シリコンオイル（いわゆるストレートシリコンオイル）と、その一部のメチル基が有機官能基で置換された構造を有する変性シリコンオイルとに大別される。

更に、変性シリコンオイルは、その有機官能基で置換された部位が側鎖か末端かによって、主に次の 4 種類に分類される。

即ち、側鎖が置換された分子構造を有する側鎖型（表 3 参照）、両末端のメチル基が置換された両末端型（表 4 参照）、片方の末端のメチル基が置換された片末端型（表 5 参照）、両末端と側鎖が置換された側鎖両末端型（表 6 参照）、の 4 種類である（表中の A、A' は有機官能基、R はアルキル基）。

表 3

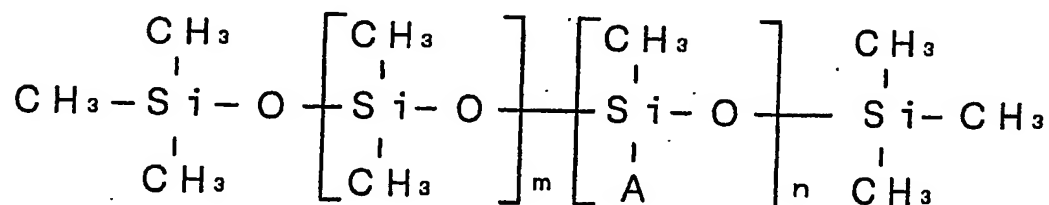


表 4

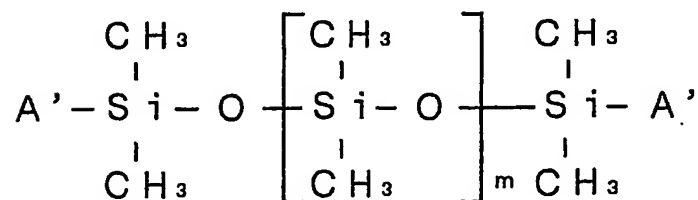


表 5

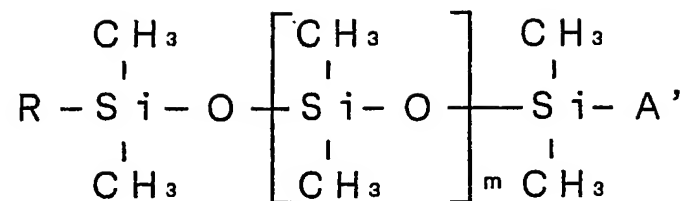
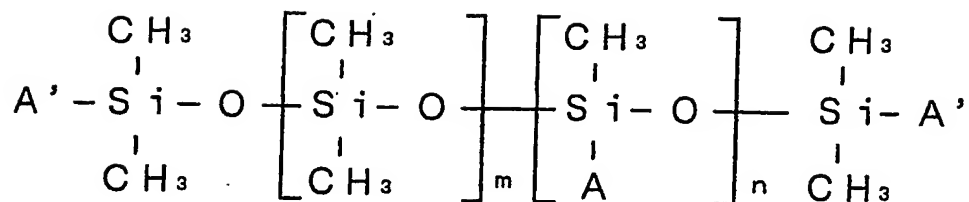


表 6



ここで、表 3 及び表 6 中の n は、例えば $n = 100$ の場合、ジメチルポリシロキサン系オイルの 100 個の側鎖のメチル基が、ランダムに有機官能基 A に置換された構造であることを意味するのであって、鎖状分子の 1 部分で、有機官能基 A が結合した Si 原子が O 原子を挟んで 100 個連続して並んだ構造であるという意味ではない。

本発明の抄紙機用汚染防止剤において、側鎖置換型（即ち側鎖型又は側鎖両末端型）変性シリコンオイルを選択的に採用する理由は、それらのロール等の表面に対する定着性が高いからである。

ここで、シリコンオイルがロール等に付与され定着するまでの

過程について定性的に考察する。

まず、無変性シリコンオイルであるジメチルポリシロキサン系オイルがロールの表面に付与された場合について述べる。

ジメチルポリシロキサン系オイルは、常態（室温）では、Si原子に結合している2つのメチル基が、Si-O結合を回転軸として熱運動により比較的大きな振幅で回転しているとされる。

また、それと同時に、この鎖状分子は、熱運動により、主鎖のシロキサン結合自体が波打つように振動運動を繰り返していると考えられる。

一方、分子を構成する原子の電気陰性度等から考えると、主鎖のO原子がSi原子の電子を引き付けるため、O原子はやや負の電気を帯びているが、他に強い極性を有する部分はない。

このようなジメチルポリシロキサン系オイルがロール等に付与されると、熱運動の中で偶然にロール等の表面に対向した主鎖のO原子が、該表面に静電的に引き付けられることがある。

しかし、鎖状分子の熱運動により、O原子はロール等の表面から容易に引き離されてしまう。

このように、ジメチルポリシロキサン系オイルは、ロール等の表面と強く引き付け合う力に欠け、ロール等の表面に付着しても定着せず、ロール等の表面から湿紙に容易に転移してしまうのである。

因みに、皮膜を形成するには、通常、ジメチルポリシロキサン系オイルを塗布しただけでは形成されず、先述したように、塗布した後、焼き付け等の処理が必要である。

以上の点は、先述した4種類の変性シリコンオイルの中の両末端型変性シリコンオイル（表4参照）や片末端型変性シリコンオイル（表5参照）においても、同様に成り立つと考えられる。

つまり、巨大鎖状分子中の末端のメチル基が有機官能基で置換されたところで、その巨大分子が配向を変えて末端の有機官能基をロール等の表面に対向させるまでに時間が掛かり、その間に容易に湿紙に転移してしまうため、無変性シリコンオイル（ジメチルポリシロキサン系オイル）の場合と比較してロール等の表面への定着性が大幅に改善されるとは考え難い。

それに対し、側鎖置換型変性シリコンオイルでは、先述した $\text{Si}-\text{O}$ 結合を軸とした Si 原子周りの回動運動により、側鎖の有機官能基が容易にロール等の表面に対向し得る。

第3図に、例としてアミノ変性の側鎖置換型シリコンオイルを付与した場合を示す。

即ち、側鎖置換型変性シリコンオイルの鎖状分子は、プレスロール等に付与された当初から、迅速に、表面に対する投錨効果を発揮する状態となると考えられる。

また、側鎖置換型変性シリコンオイルは、上記のように、多数の側鎖を介して該表面に引き付けられているため、一旦ロール等の表面に付着すると、該表面から容易に離脱しない。

従って、側鎖置換型変性シリコンオイルは、ロール等に付与された当初から側鎖を介して迅速に効率良くロール等の表面に付着し且つ容易に離脱しない性質、即ち定着性がより優れたものとなると考えられる。

このようなオイルの定着性は、後述する剝離実験等で確認されるが、簡単な実験によっても確かめられる。

即ち、アクリル板にジメチルポリシロキサン系オイルを塗布してティッシュで拭くと、跡が殆ど残らない程度に容易に拭き取られるが、例えば、側鎖型アミノ変性シリコンオイルを塗布してティッ

シュで拭いた場合、強く拭いてもなかなか拭き取れず、板上にオイルの膜が残るのである。

このように、抄紙機用汚染防止剤に採用されるシリコンオイルとしては、4種類の変性シリコンオイルの中でも、側鎖に有機官能基を有する側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイルが有効であることが理解されよう。

一方、変性シリコンオイルは、上記のような有機官能基で置換された部位による分類とは別に、反応性の観点から分類されることもある。

即ち、変性シリコンオイルは、有機官能基の極性等により他の分子との反応性が異なり、他の分子と反応し易い「反応性」と反応し難い「非反応性」の2つのタイプに大別される。

上記のように、表面に対する投錨効果を発揮して巨大鎖状分子をロール等に効率良く付着させる側鎖の有機官能基の役割を考えると、有機官能基は極性が強い方が好ましく、従って、側鎖置換型変性シリコンオイルは、反応性であることがより好ましいと考えられる。

反応性の側鎖型変性シリコンオイルには、アミノ変性、エポキシ変性、カルボキシ変性、カルビノール変性、メルカプロ変性等の変性タイプがあり、また側鎖両末端型変性シリコンオイルには、側鎖がアミノ基で置換され両末端がアルコキシ基で置換された構造を有するアミノ・アルコキシ変性等がある。

中でも、側鎖型変性シリコンオイルにおいては、側鎖がアミノ基で置換されたアミノ変性（表7参照）又はエポキシ基で置換されたエポキシ変性（表8参照）の変性シリコンオイルがロール等への付着性がよく、また扱い易さや経済性等の観点から好ましく使用

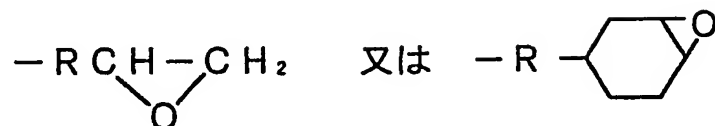
される（表中の R、R' はアルキル基）。

因みに、非反応性の側鎖型変性シリコンオイルには、ポリエーテル変性やアルキル変性等がある。

表 7



表 8



更に、同じ有機官能基による変性タイプ（例えばアミノ変性）の変性シリコンオイルの中でも、粘度〔25℃、単位は c S t（センチストークス）〕や官能基当量（単位は g / m o l）等が異なる多数のオイルがある。

後述するように、変性シリコンオイルの抄紙機用汚染防止剤としての適否は、主に粘度に依存し、官能基当量の大小は殆ど影響がないことが分かった。

そして、カンバスの目詰まり防止等の観点から、変性シリコンオイルは、25℃における粘度が 800 c S t 以下であれば、より好ましい。

次に、本発明の抄紙機用汚染防止剤を使用した抄紙機の汚染防止方法について述べる。

本発明の抄紙機用汚染防止剤は、抄紙機のプレスロール等に直接

的又は間接的に付与されることにより湿紙からの異物の転移を防止する。

〔プレスロールの汚染防止方法〕

プレスロールの汚染防止方法は、抄紙機の運転により湿紙が供給されている状態のプレスロールの表面に対して直接且つ連続的に本発明の抄紙機用汚染防止剤を付与することにより行われる。

第4図は、第1図に示した抄紙機のプレスパートBの一部をより具体的に示した図である。

抄紙機の運転により、湿紙Wは、フェルトB1に重ねられた状態で一对のプレスロールB2、B2aに供給され、それらに挟まれて脱水される。

その後、プレスロールB2の回転に合わせてその表面に接したまま移動し、フェルトB7に重ねられた状態で一对のプレスロールB2、B2bに供給され、それらに挟まれて更に脱水される。

そして、湿紙WはプレスロールB2を離れ、今度はフェルトB3と重ねられた状態で一对のプレスロールB4、B4aに供給され、挟み込まれて更に脱水される。

本発明では、このように湿紙が供給され回転しているプレスロールB2やプレスロールB4の表面に、散布ノズルSより直接且つ連続的に抄紙機用汚染防止剤を付与する。

具体的には、例えば、第5図に示すようにロールの全幅をカバーするシャワーにより抄紙機用汚染防止剤を散布したり、図示しない1つ又は数個の散布ノズルSを左右に移動させながら散布するのである。

言うまでもなく、散布ノズルの個数や散布方法は、抄紙機の性能や抄紙条件等に合わせて、適宜決定される。

また、散布ノズル S やシャワーの前後に、表面の異物を掻き取るためのドクターを配設することも当然可能である。

このように散布されると、抄紙機用汚染防止剤に含まれる側鎖型又は側鎖両末端型変性シリコンオイルが、先述した過程を経て迅速にプレスロールの表面に定着する。

そのため、ロールの表面が即座に離型性及び撥水性を帯び、付与開始当初から、湿紙からの異物の転移を防止することができるのである。

〔ドライヤロールの汚染防止方法〕

第 6 図は、第 1 図に示した抄紙機のドライヤパート C を拡大して示した図である。

ドライヤパート C においては、湿紙 W は、ドライヤロール C 1 等とカンバス C 7 等との間に供給され、カンバスによる圧力でドライヤロールに押し付けられながら加熱されたドライヤロールの熱を吸収する。

そして、数個又は数十個のドライヤロールとの圧接が繰り返されるうち、徐々に乾燥されていくのである。

従って、プレスロールの場合と同様に、湿紙が供給されている状態のドライヤロールの表面に対して直接且つ連続的に左右に移動する散布ノズル S から抄紙機用汚染防止剤を散布することにより、変性シリコンオイルを付与することができる。

また、ドライヤパートの一群のドライヤロールのうち、最上流のドライヤロールにオイルを付与すれば、このドライヤロールから湿紙に転移した一部のオイルが更に下流のロールの表面に転移するため、一群のドライヤロールを効率よく汚染防止することも可能である。

〔カンバスの汚染防止方法〕

カンバスは、上記のように加熱されたドライヤロールに湿紙を押し付ける。

またそれと同時に、ドライヤロールの熱で湿紙から蒸発した水蒸気を、織目の空隙（いわゆるカンバスの目）を通して外界に散逸させ、湿紙を乾燥させる役割をする。

このように、カンバスも上記のドライヤロール等と同様に湿紙に直接触れるため、湿紙から異物が転移し易い。

そのため、カンバスに汚染防止剤を付与することで、湿紙から異物が転移してカンバスの目を詰まらせて乾燥効率が悪化し、湿紙の乾燥不良による不具合が生じるのを防止する。

さて、カンバスに対する抄紙機用汚染防止剤の付与方法は、主に2つの方法がある。

第1の方法は、カンバスに直接付与方法である。

即ち、第6図に示すように、カンバスC7（以下カンバスC8に関しても同様）が湿紙WとともにドライヤロールC1に接触する直前の位置で、カンバスの全幅をカバーするシャワーS1よりカンバスの表面に抄紙機用汚染防止剤を散布するのである。

第2の方法は、カンバスを案内しカンバスに張力を与えるカンバスロール、特にカンバスの外面に接するアウトロールC9又はC10、またはその両者に付与し、ロールの表面からカンバスの表面にオイルを転移させる方法である（第7図参照）。

湿紙からカンバスに転移した微細繊維等の異物がアウトロールに運ばれ、ロールの表面に付着して蓄積することがある。

この方法は、こうしたアウトロールへの異物の蓄積を同時に抑えられる利点がある。

以下、実施例について述べる。

本発明は、これらの実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

(実施例)

各種シリコンオイルを対象に、種々の実験を行ったので、実例を挙げて示す。

ここで、以下のエマルジョン（本発明の抄紙機用汚染防止剤を含む）は、

| | |
|---|--------|
| シリコンオイル（サンプル） | 10重量% |
| 乳化剤〔エマルゲン109P（花王株式会社製、 ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ノニオン系）〕 | 2重量% |
| 水 | 88重量% |
| 計 | 100重量% |

にて作成した。

①〔剝離実験1〕

ロール等の表面に見立てたアクリル板に各種のシリコンオイルより作成したエマルジョンを塗布し、異物を含む湿紙に見立てた粘着テープを貼り付けては引き剥がす操作を繰り返し行い、変性及び無変性の各種シリコンオイル（表2参照）の定着性を評価する。

実験装置の主要部分を、第8図に示す。

アクリル板2の表面に、上記のエマルジョン1を、5cm×100cmにスプレーで均一に3回塗布する（約10g）。

その上からポリエステル粘着テープ3（ニチバン株式会社製No. 553、幅5cm）を貼付し、ゴムローラで加圧密着させる（5kg/cm²、エマルジョンの膜厚は約60μm）。

そして、可動台車 5 を図中右方向（矢印方向）に線路 4 上を走行させ、この粘着テープ 3 を剥離速度 3 m/s 、剥離角度 30° にて剥離した時の剥離力（単位は g/cm ）を計測器 6 で計測する。

次に、エマルジョンを塗布し直さずに新しい粘着テープを同じ場所に貼付し、ガムローラで加圧密着させてから剥離する同様の実験を繰り返し行い、その度に剥離力を計測する。

先ず、表 9 に示すシリコンオイルを用いてエマルジョン 1 を作成し、上記剥離実験を行った結果を第 9 図に示す。

第 9 図は、ブランクに対する剥離実験の計測値 20 回分の平均値を 100 とした場合の各サンプルの計測値の換算値をプロットしたものである。

表 9

| サンプル | 製品名 | タイプ | 粘度 | 記号 |
|------|------------|------------------------|-----|----|
| 1 | KF96-350 | 無変性（ジメチル） | 350 | × |
| 2 | KF-860 | 側鎖型アミノ変性（反応性） | 250 | ○ |
| 3 | KF-410 | 側鎖型メチルスチリル変性 （非反応性） | 900 | △ |
| 4 | KF-413 | 側鎖型アルキル変性 （非反応性） | 190 | □ |
| 5 | KF-8008 | 両末端型アミノ変性 | 450 | ▽ |
| 6 | X-22-173DX | 片末端型エポキシ変性 | 65 | ▼ |
| 7 | KF-8001 | 側鎖両末端型アミノ・アルコ キシ変性 | 250 | ▲ |
| ブランク | — | — | — | ◎ |

粘度の単位は cSt

製品はいずれも信越化学工業株式会社製

〔計測結果〕

実験により、剝離に対する挙動は、シリコンオイルの種類により大きく3つのタイプに分かれることが分かる。

第1のタイプは、剝離を重ねるうちに迅速にブランクにおける計測値に近づいていく無変性、両末端型変性及び片末端型変性のシリコンオイル群。

第2のタイプは、初期には剝離力が増加するものの、数回目の剝離で増加を止めて剝離力がほぼ一定となり、20回剝離を繰り返してもブランクにおける計測値にまで増加しない側鎖型変性（反応性）及び側鎖両末端型変性のシリコンオイル群。

第3のタイプは、第1及び第2のシリコンオイル群の中間の挙動を示す側鎖型変性（非反応性）のシリコンオイル群、の3タイプである。

〔評価〕

全体的に見て、どのサンプルにおいても、最初は剝離に要する力は小さく、数回の剝離で剝離力が上昇する。

これは、最初の数回の剝離でエマルジョン中に残存していた水分やシリコンオイル等が粘着テープにより除去されていく過程を示していると考えられる。

第1のタイプ（無変性、両末端型変性、及び片末端型変性）のシリコンオイルでは、4、5回目以降ブランクの剝離力とほぼ同じ計測値を示すことから、粘着テープにより容易に剝離されてしまうことが分かる。

従って、このタイプのシリコンオイルは定着性が良くないと考えられる。

第2のタイプ〔側鎖型（反応性）及び側鎖両末端型〕の変性シリ

コーンオイルでは、剥離力がブランクの計測値より小さい値で横ばいになっていることから、付与された変性シリコーンオイルの一部がアクリル板に付着して剥離されず、一定の離型性・撥水性を示すことが分かる。

すなわち、反応性の側鎖型及び側鎖両末端型変性シリコーンオイルは、定着性に優れていると結論付けられる。

第3の側鎖型（非反応性）の変性シリコーンオイルは、側鎖型等のオイルほどではないにしても、少なくとも一部はアクリル板の表面から剥離されず一定の離型性・撥水性を維持する（即ち定着性が比較的よい）ことが分かった。

上記の実験結果から、本発明の抄紙機用汚染防止剤には、側鎖型変性シリコーンオイル（非反応性を含む）及び側鎖両末端型変性シリコーンオイルが適していると考えられる。

従って、以下の実験は、両末端型及び片末端型のシリコーンオイルについては行わない（無変性シリコーンオイルについては対象実験という形で行う）。

また、非反応性側鎖型変性シリコーンオイル（第9図中の△及び□）は、明記しないものの、以下の実験においても、反応性側鎖型変性シリコーンオイルと同様の挙動を示すことが確認された。

従って、煩雑さを避けるため、以下、反応性及び非反応性と区別せず、まとめて側鎖型変性シリコーンオイルと表現する。

②〔剥離実験2〕

シリコーンオイルの粘度及び官能基当量が、定着性とどのような関係にあるかを調べるため、上記と同様の剥離実験を、種々の粘度や官能基当量を有する側鎖型及び側鎖両末端型変性シリコーンオイルについて行った。

実験は、表 10 中のサンプル B、E 及び I より作成したエマルジョンを用い、それぞれ剝離力を計測した。

表 10

| サンプル | 構造分類 | 変性タイプ | 製品名 | 粘度 (cSt) | 官能基当量 (g/mol) | 記号 |
|------|--------|-------------|-----------|-------------|------------------|----|
| A | 側鎖型 | アミノ変性 | KF-860 | 250 | 7600 | ○ |
| B | | | KF-880 | 650 | 1800 | ■ |
| C | | | KF-8004 | 800 | 1500 | |
| D | | | KF-8005 | 1200 | 11000 | |
| E | | | KF-861 | 3500 | 2000 | ◆ |
| F | | 変キエ性シポ | X-22-2000 | 190 | 620 | |
| G | | | KF-101 | 1500 | 350 | |
| H | 末側端鎖型両 | シアア変ルミ性コノキ・ | KF-8001 | 250 | 1900 | ▲ |
| I | | | KF-862 | 750 | 1900 | ◇ |
| J | 無変性 | — | KF96-350 | 350 | — | × |

いずれも信越化学工業株式会社製

〔計測結果〕

第 10 図は、上記のサンプル B、E 及び I の他、①〔剝離実験その 1〕において計測したサンプル A、H、及び J より作成したエマルジョン、及びブランクの剝離力の換算値をプロットして作成したグラフである（上記実験と同様にブランクに対する 20 回の計測値の平均値を 100 とした）。

〔評価〕

第 10 図のグラフは、側鎖型及び側鎖両末端型変性シリコーンオイルの粘度が高くなるほど、剝離に要する力がより小さくなることから、粘度が高いほどアクリル板への定着性が良いことを示している。

また、定着性は、官能基当量の大小には依存しないことも示している。

実際、図示しないが、サンプル B 及び E の中間の粘度を有するサンプル D（粘度 1200 cSt）より作成したエマルジョンを用いた実験では、計測値は、各回ともほぼサンプル B 及び E の計測値の間に収まった。

因みに、図示しないが、無変性シリコーンオイル（ジメチルポリシロキサン系オイル）では、種々の粘度のもの（例えば KF96H-10 万、粘度は 10 万 cSt、信越化学工業株式会社製）を用いて実験してもこのような傾向は見られず、粘度を高くしても定着性は向上しない。

③〔プレスロールへの付与実験〕

以下の実験は、表 10 に示したサンプル A～J より作成したエマルジョンを、実際の抄紙機に付与して行った。

また、使用した抄紙機は、段ボール用中芯原紙の抄造用のもので

あり、次の抄紙条件で実験した。

〔抄紙条件〕

抄紙機：ウルトラフォーマー（株式会社小林製作所製）

抄造銘柄：普通芯

坪量：160 g/m²

抄速：350 m/分

紙幅：4 m

この実験では、抄紙機のプレスロールに表10のサンプルA～Jより作成したエマルジョンを散布し、散布開始から4時間後のプレスロールの表面からドクターで掻き落とされた汚れ粕の発生量を比較する。

実際には、この濃度では濃すぎるため、エマルジョンを水で500倍に希釈し、全幅シャワー方式で希釈液を5リットル/分の割合で散布した（エマルジョンベースでは10 cm³/分）。

また、実験を終える度にプレスロールを洗浄し、その表面からシリコンオイル等を除去した。

〔実験結果〕

サンプルA～Iの側鎖型及び側鎖両末端型変性シリコンオイルを使用した場合、汚れ粕発生量はいずれのサンプルにおいても大差なく、10～20 g程度であった。

一方、サンプルJの無変性シリコンオイルでは、同じ時間後の汚れ粕発生量は平均171 g（3回の実験の平均）であった。

また、汚れ粕は、A～Jのいずれのサンプルにおいても主に湿紙由来のガムピッチ及び微細繊維であった。

〔追加実験〕

サンプルJ（無変性シリコンオイル）において、汚れ粕発生量

が大きかったことから、エマルジョンの濃度を上げて追加実験を行った。

使用した希釈液は、エマルジョンを水で250倍に希釈したものと、125倍に希釈したものを用意し、希釈液をそれぞれ5リットル／分の割合で散布した（エマルジョンベースでは、250倍希釈のものは20 cm³／分、125倍希釈のものは40 cm³／分）。

結果は、250倍希釈の場合、汚れ粕発生量が平均157 g（3回の実験の平均）であった。

また、125倍希釈の場合、汚れ粕発生量は149 gであったが、製造された中芯原紙に対するコルゲータでの糊の付着が悪化する傾向が見られたため、1回で追加実験を中止した。

〔評価〕

この実験は、散布開始当初における側鎖型及び側鎖両末端型変性シリコンオイルと無変性シリコンオイルとの定着性の差を明確に示している。

上記の剝離実験の結果と合わせて考察すると、側鎖型及び側鎖両末端型変性シリコンオイルにおいては、オイルがプレスロールの表面に定着し、一定の離型性・撥水性を示したため、湿紙からの異物の転移を効果的に阻止したと考えられる。

無変性シリコンオイルでは、側鎖型変性シリコンオイル等ほど有効に湿紙からのガムピッチ等の転移を阻止していないことが分かる。

また、追加実験においては、付与量を増やせばある程度湿紙からの異物の転移を小さくすることはできるが、側鎖型変性シリコンオイルのレベルにまでは至らない。

更に、プレスロールの表面からオイルが湿紙に転移していることを示している。

従って、上記剝離実験の結果も考慮すると、無変性シリコンオイルは、プレスロールに付与しても、該表面から容易に湿紙に転移してしまうため、該表面に離型・撥水性を有する安定したオイル層を形成するとは言えず、湿紙からのガムピッチ等の転移を必ずしも有効に阻止し得ないのである。

④〔ドライヤロールへの付与実験〕

次に、抄紙機のドライヤロールに対して、上記③の付与実験と同様に、表10のサンプルA～Jより作成したエマルジョンを散布し、ドライヤロールの表面からドクターで掻き落とされた汚れ粕の発生量を比較する。

この実験では、エマルジョンをそのままの濃度で使用し、ドライヤロールの表面に対し1つの散布ノズルを左右に移動させながら10 cm³ /分の割合で散布した。

〔実験結果〕

サンプルA～Iの側鎖型及び側鎖両末端型変性シリコンオイルを使用した場合、散布開始後4時間の汚れ粕発生量は、いずれのサンプルにおいても10 g程度であった。

一方、サンプルJの無変性シリコンオイルでは、同じ時間後の汚れ粕発生量は104 g（3回の実験の平均）であった。

また、汚れ粕は、A～Jのいずれのサンプルにおいても、プレスロールの場合と同様に、主に湿紙由来のガムピッチ及び微細繊維であった。

〔評価〕

この実験結果も、③の実験と同様に、散布開始当初における側鎖

型及び側鎖両末端型変性シリコンオイルと無変性シリコンオイルとの定着性の差を明確に示していると考えられる。

⑤〔カンバスへの付与実験〕

この実験では、抄紙機のドライヤパートのカンバスに対し、表10のサンプルA～Jより作成したエマルジョンを希釈して直接散布し、カンバスへの異物の転移の状態を比較する。

エマルジョンは、60℃の温水で150倍に希釈され、100mmピッチでノズルを40個並べたシャワーで、カンバスに対し計1.5リットル/分（エマルジョンベースで10cm³/分）の割合で実質10日間散布した。

〔実験結果〕

a、散布ノズルの噴射口の詰まり

上記の実験中、サンプルI（側鎖両末端型）を用いた場合、散布開始から実質5日目から、40個のノズル中12個のノズルからの散布量に減少が観察され、その部分のカンバスに汚れが付着し始めた。

その後、実質7日目には8つのノズルが完全に閉塞したため、実験を中断した。

また、サンプルHにおいても、実質7日目から40個中10個のノズルで散布量が減少し、その部分のカンバスに汚れが付着し始め、実質9日目に5つのノズルが閉塞したため、実験を中断した。

サンプルI及びHにおいて、実験を中断後、スプレー装置を開けたところ、サンプルIでは40個中30前後、またサンプルHでは40個中25個前後のノズルの噴射口の内側にガム状のサンプルオイルの堆積が観察された。

このため、サンプルH及びIに関しては、この時点で実験を打ち

切った。

因みに、サンプル A～G 及び J については、実質 10 日間の実験中、ノズルからの散布量の減少は観察されなかった。

しかし、実験後、スプレー装置を開けたところ、サンプル E を用いた場合に、噴射口の内側に若干のオイルの塊が確認されたノズルが 10 個程度あった。

b、アウトロールへのオイルの積層

サンプル H 及び I に関して、実験を打ち切った時点で、アウトロールの表面を目視により確認したところ、どちらの場合も、アウトロールの表面にシリコンオイル由来のガム状物質の積層（厚さ約 0.2～0.5 mm）が観察された。

因みに、サンプル A～G に関しては実質 10 日間の実験後、こうした積層は確認されず、サンプル J に関しては、後述するように湿紙由来の異物の堆積が観察された。

〔a 及び b の評価〕

サンプル H や I はともに側鎖両末端型変性シリコンオイルであり、両末端にアルコキシ基（ $C_nH_{2n+1}O-$ ）を有する（側鎖はアミノ基）。

一般に、末端にアルコキシ基を有する変性シリコンオイルは、加熱等されてアルコキシ基が加水分解されて水酸基（ $-OH$ ）に変わると、急激に反応性が高くなるとされる。

この⑤のキャンバスへの付与実験においては、サンプルを 60℃の温水で希釈したためにそうした反応が生じた可能性もあり、側鎖両末端型変性シリコンオイルを散布する場合は、あまりエマルジョンを加熱しない方がよいと考えられる。

因みに、アウトロール（③）やドライヤロール（④）に対する付

与実験（これらの実験ではエマルジョンを加熱しない）において、実質 10 日間、サンプル H 及び I より作成したエマルジョンやそれらの希釈液を散布する確認実験を行ったが、散布ノズルの詰まりは観察されなかった。

c、スティッキング現象の発生

⑤の実験中、サンプル D、E 及び G において、実質 8 日前後から湿紙がカンバスに引っ張られるいわゆるスティッキング現象が観察されることがあった。

サンプル A、B、C、F 及び J においては、こうした現象は観察されなかった。

〔評価〕

サンプル D、E 及び G を散布したカンバスの表面には、後述するように、サンプル A、B、C 及び F を散布した場合と同様に、僅かに微細繊維やガムピッチ等の異物が観察されるだけで、特に多量の転移が観察されるわけではない。

従って、これらの現象は湿紙から転移した異物によるものとは考えづらい。

先述した剝離実験では、粘度が高いほどアクリル板への定着性が良かったことから、粘度が高いサンプル D（1200 cSt）、E（3500 cSt）、G（1500 cSt）では、オイルのカンバスの表面への過定着が生じており、カンバスに過定着したオイルが湿紙を引っ張ったものと考えられる。

従って、カンバスに付与する抄紙機用汚染防止剤に採用される側鎖型変性シリコーンとしては、サンプル A、B、C 及び F、即ち粘度が 800 cSt 以下の側鎖型変性シリコーンがより好ましい。

d、カンバスへの異物の転移等

サンプル A ～ G 及び J のエマルジョンの希釈液を上記条件でカンバスに直接付与し、実質 10 日間の実験後、カンバスの表面への異物の転移の状態を目視により比較した。

また、カンバスの通気度も通気度測定装置により計測した。

更に、アウトロールへのオイルや異物の付着を目視により観察した。

サンプル A ～ G の側鎖型変性シリコンオイルにおいては、カンバスの表面に、僅かに微細繊維やガムピッチ等の異物の転移が見られたが、通気度は付与開始前と殆ど変わらなかった。

また、アウトロールを観察すると、すべてのサンプルにおいて、アウトロールの表面が光沢を帯びた状態になっていたが、サンプル H 及び I で観察されたようなシリコンオイル由来のガム状物質の積層は観察されなかった。

サンプル J の無変性シリコンオイルにおいては、微細繊維やガムピッチ等の異物の転移が見られ、通気度は付与開始前と比較して約 20 % 減少していた。

また、アウトロールの全面に、オイルや微細繊維、ガムピッチ等が混ざり合ったものの堆積が、直径 10 mm 程度、30 ～ 50 mm 間隔で観察された。

〔評価〕

側鎖型変性シリコンオイルでは、カンバスの表面への異物の転移は少なく、少なくとも実質 10 日間ではカンバスの目詰まりも殆ど生じていない。

それに対し、無変性シリコンオイルでは、実質 10 日間の付与で、既にカンバスの目詰まりが生じ始め、また、アウトロールへのオイルや異物の堆積が始まっていることが分かる。

従って、側鎖型変性シリコンオイルを抄紙機用汚染防止剤に採用した場合、無変性シリコンオイルと比較して、少なくとも、カンバスの清掃作業の回数が減らせる分、生産効率を向上させることができると考えられる。

〔実験のまとめ〕

以上の評価を総合すると、少なくともエマルジョンやその希釈液（抄紙機用汚染防止剤）を加熱せずに付与できる場合（即ちプレスロールやドライヤロールへの付与の場合）、今回の実験に使用した側鎖型又は側鎖両末端型変性シリコンオイルは、ロールへの定着性及び湿紙からの異物の転移阻止能力という、少なくとも2つの観点において、ジメチルポリシロキサン系オイル（無変性シリコンオイル）より良好な結果を示した。

また、エマルジョンやその希釈液を加熱する必要がある場合（カンバスへの付与）においては、少なくとも両末端にアルコキシ基を有する側鎖両末端型変性シリコンオイルは、アルコキシ基が加水分解されて急激に反応性が高くなり、散布ノズルを詰まらせたり、アウトロールの表面にガム状皮膜を形成してしまう可能性がある。

また、粘度が800 cStより大きな側鎖型変性シリコンオイルは、カンバスへの過定着を起こし、スティッキング現象が生じる場合がある。

しかし、少なくとも粘度が800 cSt以下の側鎖型変性シリコンオイルでは、ロールへの定着性及び湿紙からの異物の転移阻止能力の両方の点で、ジメチルポリシロキサン系オイル（無変性シリコンオイル）より良好な結果を示すことが分かった。

また、散布ノズルにおけるエマルジョンの加熱温度や、カンバスへの付与量を適宜調節すること等により、上記の問題点を解消する

ことができるならば、側鎖両末端型変性シリコンオイルや粘度が 800 cSt 以上の側鎖型変性シリコンオイルにおいても、ジメチルポリシロキサン系オイルより有効なシリコンオイルとして抄紙機用汚染防止剤に使用可能なことは言うまでもない。

以上、本発明を説明してきたが、本発明は実施形態にのみ限定されるものではなく、その本質を逸脱しない範囲で、他の種々の変形例が可能であることは言うまでもない。

例えば、ガム状物質を形成するものでなければ、2種類以上の側鎖型変性シリコンオイルや側鎖両末端型変性シリコンを混合して用いることも可能であるし、無変性シリコンオイルと混合して使用することも当然可能である。

また、散布方法は、上記実施例に採用した方法に限定されるべきではなく、使用される抄紙機の抄紙条件等に合わせて適宜選択される。

更に、側鎖型変性シリコンオイルや側鎖両末端型変性シリコンを他の方法、例えば、ロールの回転中にその一部を液槽内を通過するようにして付与する等の方法も当然採用可能である。

産業上の利用可能性

本発明は、抄紙機用汚染防止剤およびそれを用いた抄紙機の汚染防止方法に関するものであるが、その原理を逸脱しない限り、製紙技術分野全般に適用可能であり、同様な効果を期待できるものである。

請 求 の 範 囲

1. 抄紙機に対して供給付与される抄紙機用汚染防止剤であって、該抄紙機用汚染防止剤は、側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイルを主成分とすることを特徴とする抄紙機用汚染防止剤。

2. 抄紙機に対して供給付与される抄紙機用汚染防止剤であって、該抄紙機用汚染防止剤は、側鎖型変性シリコンオイルを主成分とすることを特徴とする抄紙機用汚染防止剤。

3. 前記側鎖型変性シリコンオイルは、反応性であることを特徴とする請求項2記載の抄紙機用汚染防止剤。

4. 前記側鎖型変性シリコンオイルは、側鎖がアミノ基又はエポキシ基で置換された変性シリコンオイルであることを特徴とする請求項2記載の抄紙機用汚染防止剤。

5. 前記側鎖型変性シリコンオイルは、25℃における粘度が800cSt以下であることを特徴とする請求項2記載の抄紙機用汚染防止剤。

6. 抄紙機の運転により湿紙が供給されている状態のプレスロールの表面に対して直接且つ連続的に抄紙機用汚染防止剤を付与するプレスロールの汚染防止方法であって、該抄紙機用汚染防止剤は、側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイルを主成分とすることを特徴とするプレスロールの汚染防止方法。

7. 抄紙機の運転により湿紙が供給されている状態のドライヤロールの表面に対して直接且つ連続的に抄紙機用汚染防止剤を付与するドライヤロールの汚染防止方法であって、該抄紙機用汚染防

止剤は、側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイルを主成分とすることを特徴とするドライヤロールの汚染防止方法。

8. 抄紙機の運転により湿紙が供給されている状態のカンバスの表面に対して直接且つ連続的に抄紙機用汚染防止剤を付与するカンバスの汚染防止方法であって、該抄紙機用汚染防止剤は、側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイルを主成分とすることを特徴とするカンバスの汚染防止方法。

9. 抄紙機の運転により湿紙が供給されている状態のカンバスの表面に抄紙機用汚染防止剤を付与するためカンバスロールの表面に連続的に該抄紙機用汚染防止剤を付与するカンバスの汚染防止方法であって、該抄紙機用汚染防止剤は、側鎖型変性シリコンオイル又は側鎖両末端型変性シリコンオイルを主成分とすることを特徴とするカンバスの汚染防止方法。

FIG.1

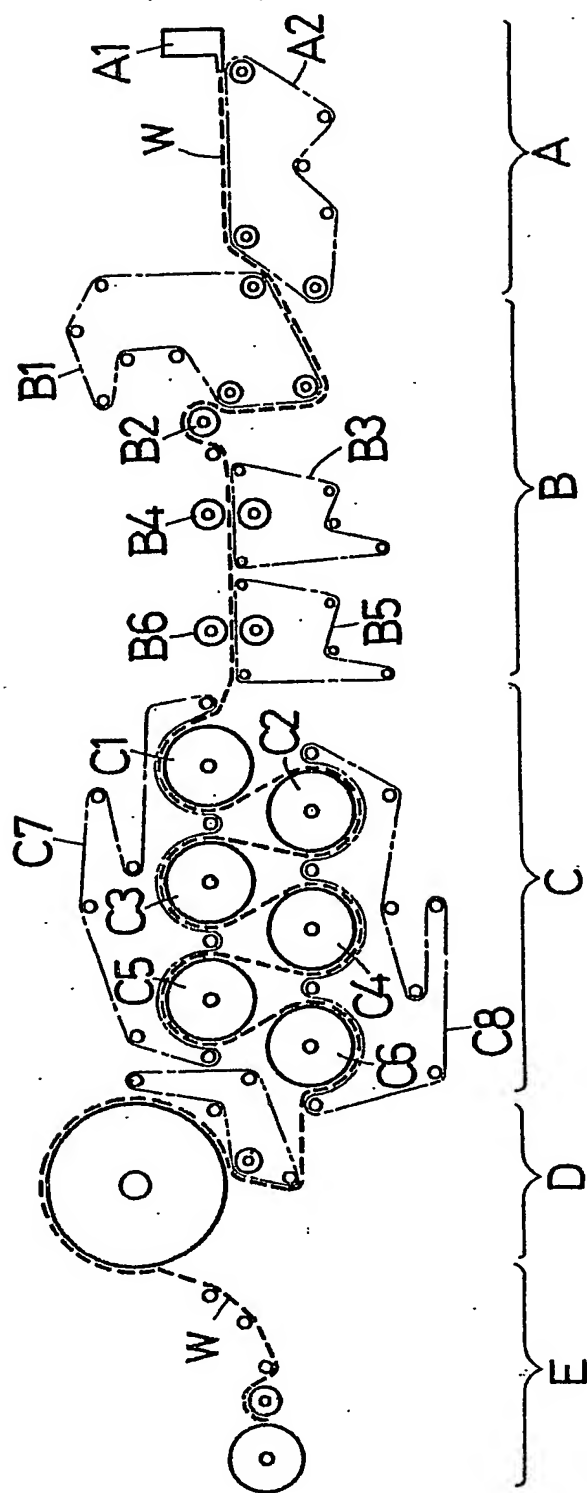


FIG.2

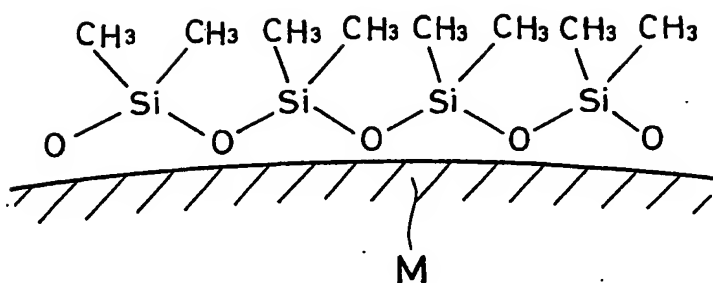


FIG.3

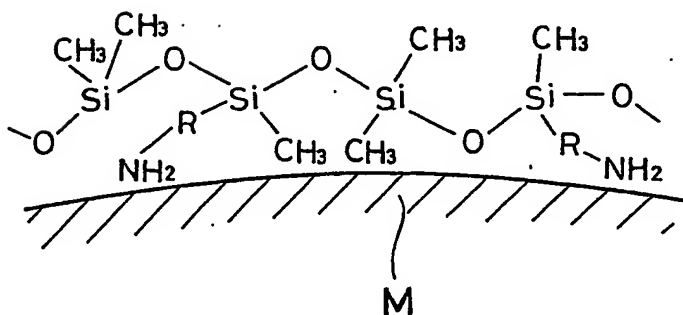


FIG.4

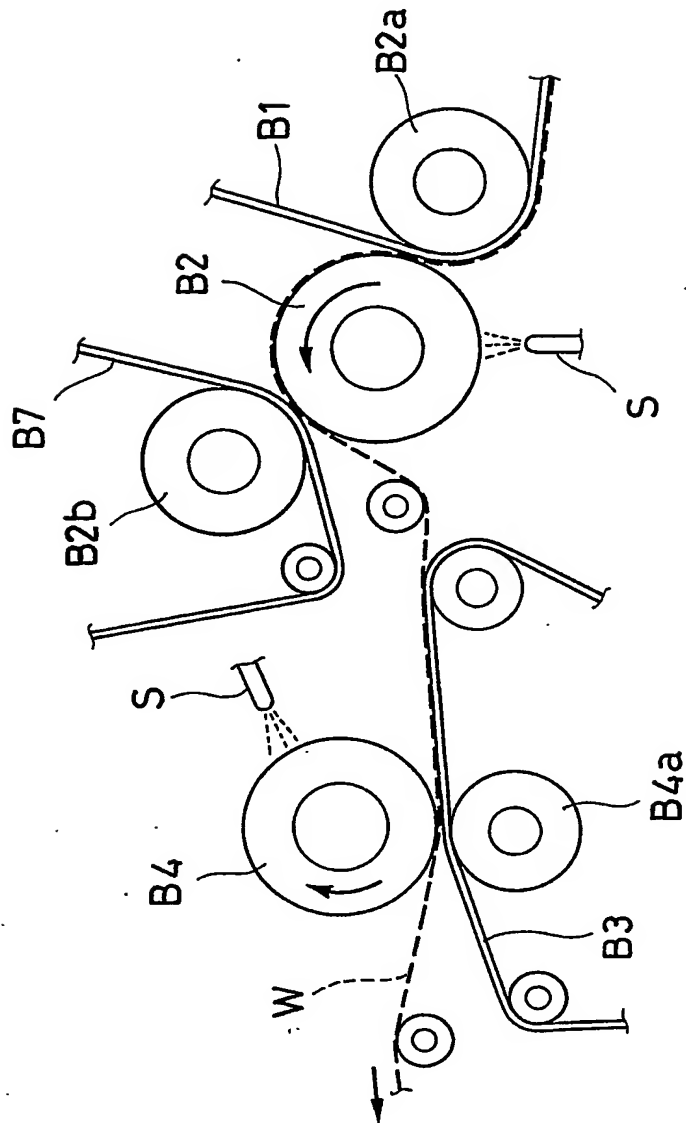


FIG.5

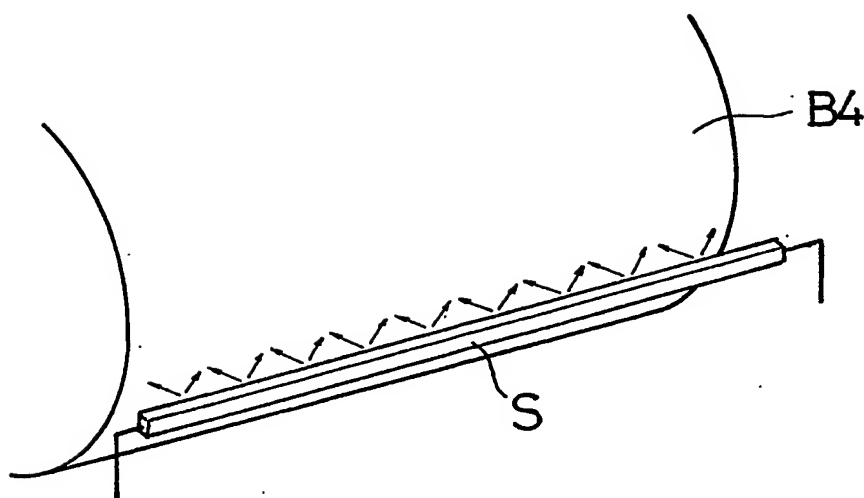


FIG.6

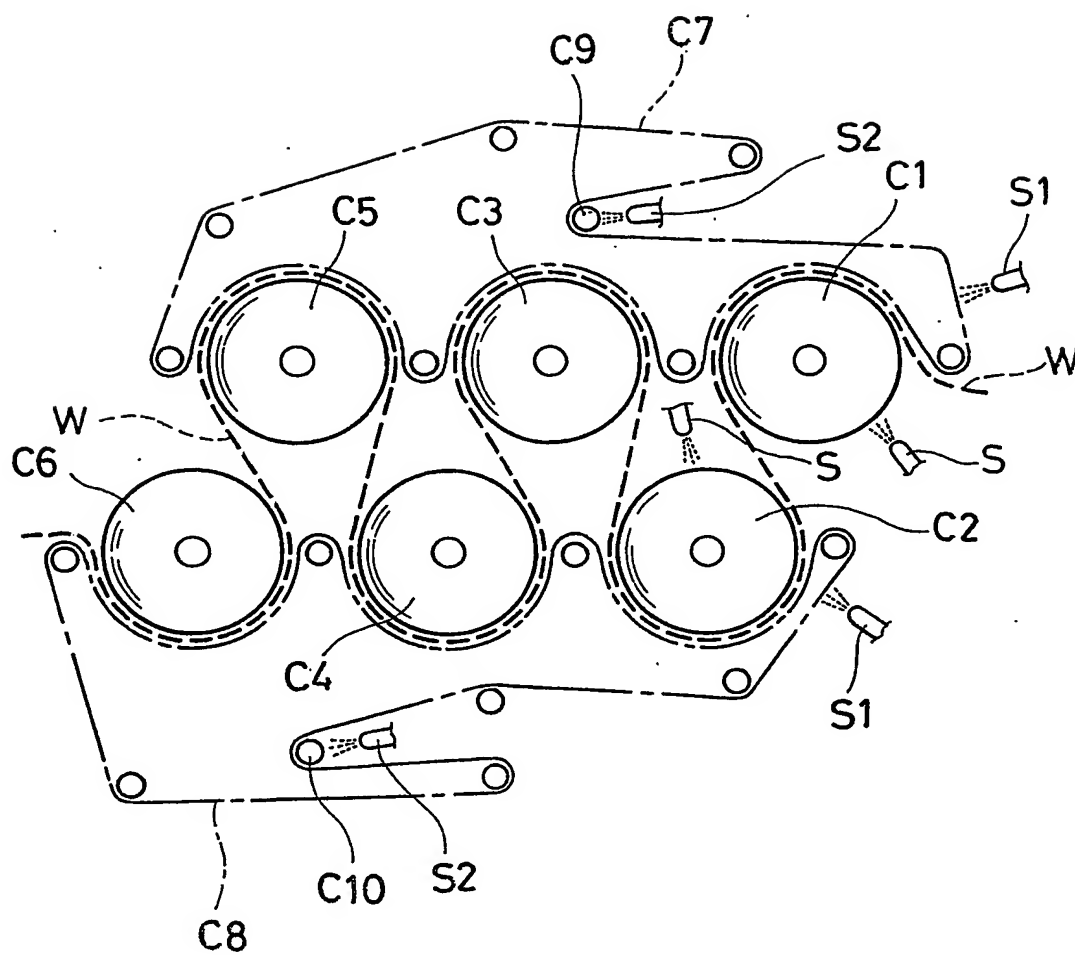


FIG.7

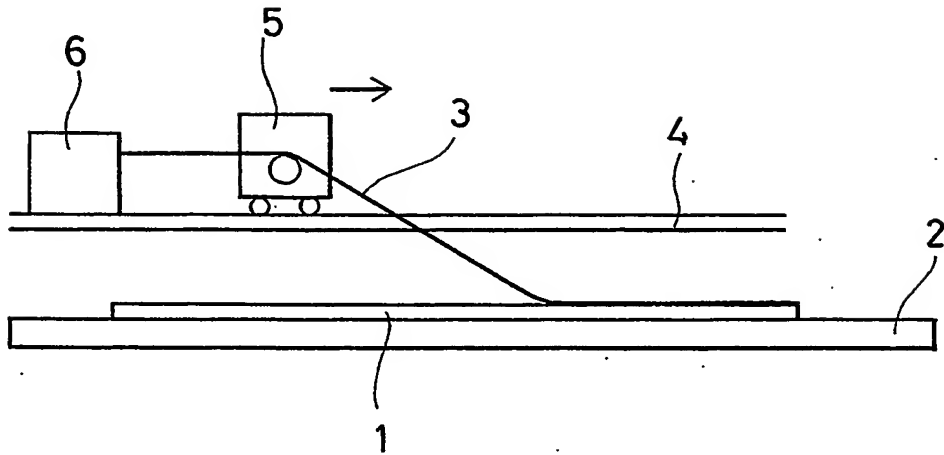


FIG.8

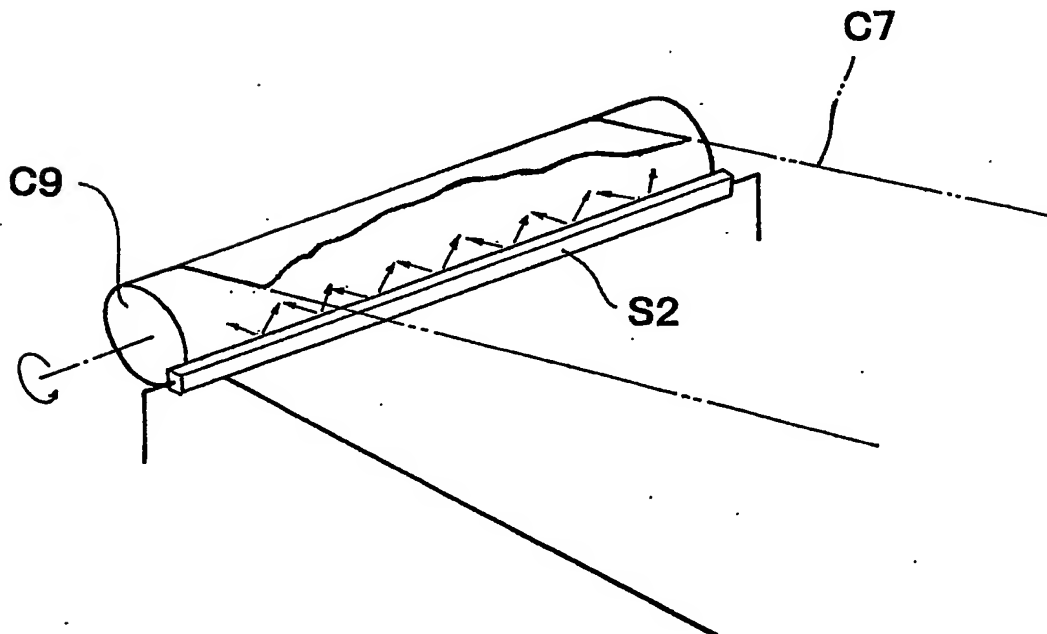


FIG.9

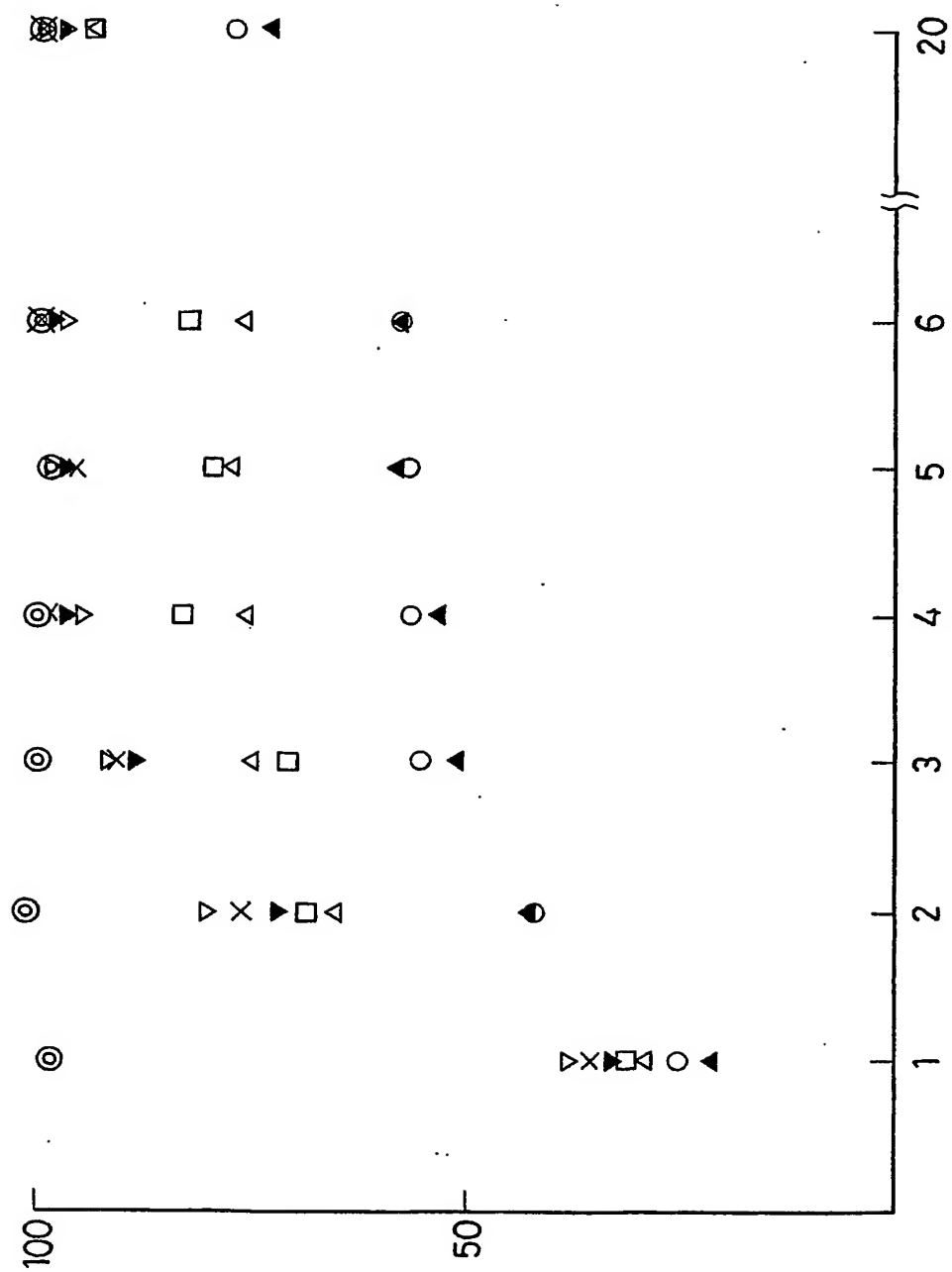
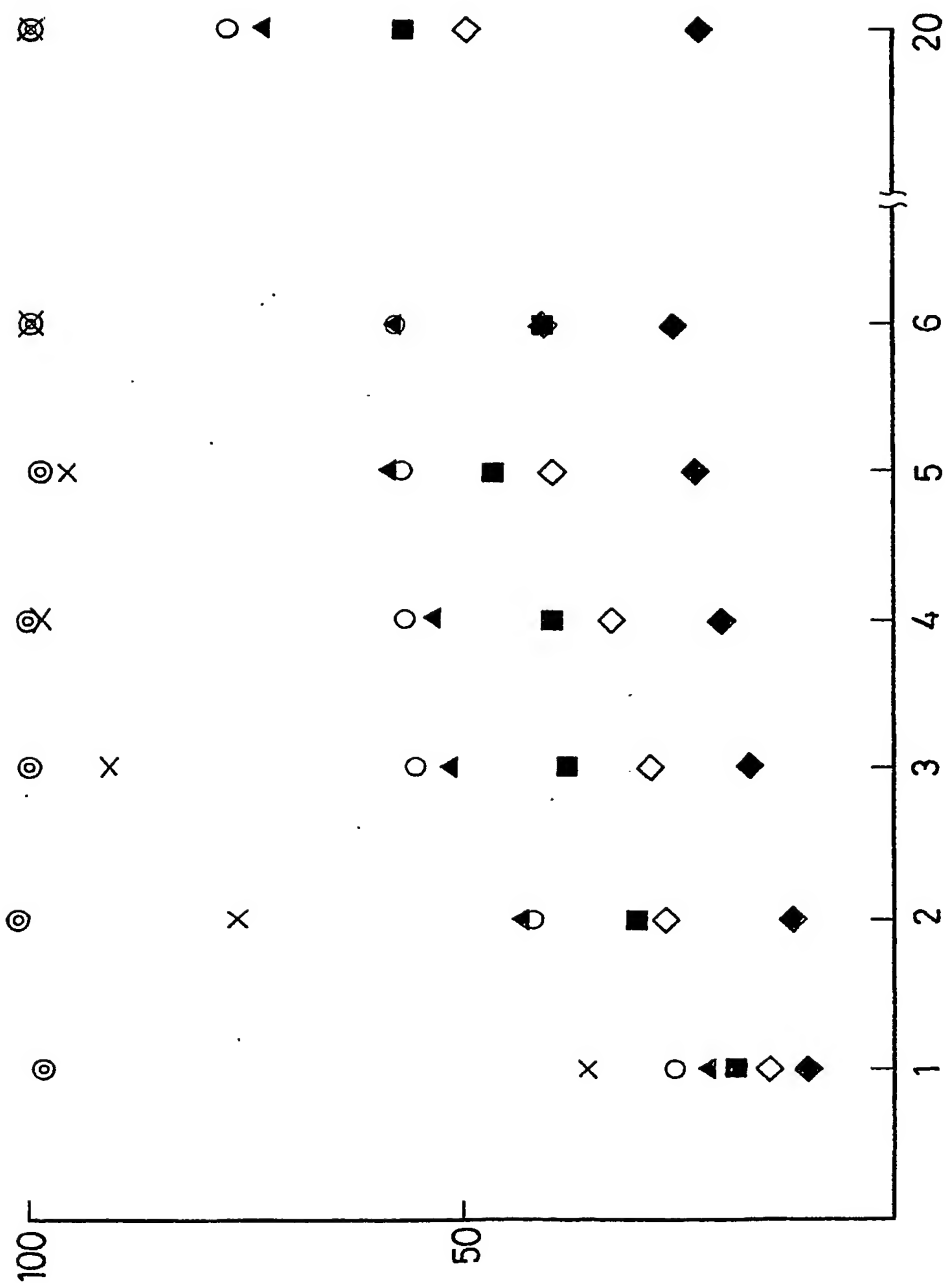


FIG.10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D21F5/00, D21F1/32, D21F3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D21F1/00-13/12, C10M101/00-177/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2002 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2002 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2002 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | EP 1124006 A (Maintech Co., Ltd.), 16 August, 2001 (16.08.01), Full text & WO 00/019011 A & AU 9956510 A & JP 2000-96478 A | 1-9 |
| A | GB 2284833 A (Steven Frederick Finch et al.), 21 June, 1995 (21.06.95), Full text (Family: none) | 1-9 |
| A | JP 7-292382 A (Taiho Industries Co., Ltd.), 07 November, 1995 (07.11.95), Full text (Family: none) | 1-9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family |
|---|--|

Date of the actual completion of the international search
25 October, 2002 (25.10.02)Date of mailing of the international search report
12 November, 2002 (12.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07671

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | WO 97/15646 A (BETZDEARBORN INC.), 01 May, 1997 (01.05.97), Full text & DE 19539523 A & CA 2231521 A & NO 981729 A & EP 876451 A & JP 11-513758 A & US 6139911 A & AT 200691 A & ES 2155945 T & DE 69612571 T | 1-9 |
| A | JP 4-130190 A (NCF Corp.), 01 May, 1992 (01.05.92), Full text (Family: none) | 1-9 |
| A | JP 52-25106 A (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 24 February, 1977 (24.02.77), Full text (Family: none) | 1-9 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D21F5/00, D21F1/32, D21F3/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D21F1/00-13/12, C10M101/00-177/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | EP 1124006 A (Maintech Co., Ltd.), 2001. 08. 16, 全文参照 &WO 00/019011 A &AU 9956510 A &JP 2000-96478 A | 1-9 |
| A | GB 2284833 A (Steven Frederick Finch 他1名), 1995. 06. 21, 全文参照 (ファミリーなし) | 1-9 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 10. 02

国際調査報告の発送日

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

12.11.02

4S

9158

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 7-292382 A (タイホー工業株式会社), 199 5. 11. 07, 全文参照 (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | WO 97/15646 A (BETZDEARBORN INC.), 1997. 05. 01, 全文参照 &DE 19539523 A &CA 2231521 A &NO 981729 A &EP 876451 A &JP 11-513758 A &US 6139911 A &AT 200691 A &ES 2155945 T &DE 69612571 T | 1-9 |
| A | JP 4-130190 A (日本油脂株式会社), 1992. 0 5. 01, 全文参照 (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | JP 52-25106 A (日東化学工業株式会社), 197 7. 02. 24, 全文参照 (ファミリーなし) | 1-9 |